

51

Int. Cl.: C 11 d

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 23 e, 2

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1918 729

Aktenzeichen: P 19 18 729.2

Anmeldetag: 12. April 1969

Offenlegungstag: 13. November 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 19. April 1968

33

Land: Frankreich

31

Aktenzeichen: 148636

54

Bezeichnung: Wasch- und Reinigungsmittel

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Colgate-Palmolive Company, New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Freiherr von Uexküll, Dr. J.-D.; Graf zu Stolberg, Dr. U.;
Patentanwälte, 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Gobert, Michel Rene Roger, Courbevoie (Frankreich)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1918729

Colgate-Palmolive
Company

New York, N.Y./V.St.A.

(Frkr.148636 - prio 19.4.68
6152)

Hamburg, den 3. April 1969

Wasch- und Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Zusatz an Wasserstoffperoxyd abgebenden Stoffen, welche insbesondere aus einem System aus Glucose und Glucoseoxydase oder einem System aus Stärke, Amyloglucosidase und Glucoseoxydase bestehen, und einem Zusatz an Hydroxylamin oder Hydroxylaminverbindungen. Die Wasch- und Reinigungsmittel werden in fester Form, im allgemeinen in Pulverform, hergestellt und bei Gebrauch in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft in Wasser gelöst.

Gemäß Erfindung werden also Wasch- und Reinigungsmittel vorgeschlagen, welche eine wasch- oder reinigungsaktive Komponente wie eine organische oberflächenaktive Substanz, einen Builder oder eine Mischung derselben, eine Wasserstoffperoxyd abgebende Komponente, welche, bezogen auf das Gesamtprodukt (a), aus 5-30 Gew.-% Glucose und 0,5-10 Gew.-% Glucoseoxydase oder (b) aus 5-30 Gew.-% Stärke, 0,5-10 Gew.-% Amyloglucosidase und 0,5-10 Gew.-% Glucoseoxydase besteht und, bezogen auf das Gesamtprodukt, 0,5-5 Gew.-% Hydroxylamin oder Hydroxylaminverbindung enthalten und in wässriger Lösung in einer Konzentration von 0,2-1 Gew.-% einen pH-Wert von 5-7,5 aufweisen.

909846/1103

BAD ORIGINAL

Die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln verwendete wasch- oder reinigungsaktive Komponente kann aus einer organischen oberflächenaktiven Substanz, einem Builder oder einer Mischung derselben bestehen. Als oberflächenaktive Substanz oder Tensid kann jede für Wasch- und Reinigungsmittel bekannte Verbindung mit oberflächenaktiven oder waschaktiven Eigenschaften verwendet werden. Besonders bevorzugt werden die wasserlöslichen Tenside anionaktiver oder nichtionogener Natur. Anionaktive Tenside sind Verbindungen mit einer organischen hydrophoben Gruppe und einer anionischen löslichmachenden Gruppe. Als typische Beispiele für die anionische löslichmachende Gruppe können die Sulfonate, Sulfate, Carboxylate und Phosphate genannt werden. Für die erfindungsgemäßen Zwecke verwendbare anionaktive Tenside sind beispielsweise die Seifen wie die wasserlöslichen Salze höherer Fettsäuren und Harzsäuren, welche sich von tierischen oder pflanzlichen Fetten, Ölen und Wachsen ableiten können, z.B. die Natriumseifen von Talg-, Cocos- und Tallölfettsäuren oder Mischungen derselben, sowie die sulfatierten und sulfonierten Tenside, insbesondere solche mit 8 bis 26 und vorzugsweise 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Als Beispiele für synthetische Tenside anionaktiver Natur können die einkernigen Alkylarylsulfonate mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen in der geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe wie beispielsweise die Natriumsalze des Decyl-, Undecyl-, Dodecyl- (Lauryl-), Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl- oder Hexadecylbenzolsulfonats oder der Alkyltoloul-, -xylol- und -phenolsulfonate mit höherer Alkylgruppe, die Alkyl-naphthalinsulfonate wie Ammoniumdialkyl-naphthalinsulfonat und Natriumdialkyl-naphthalinsulfonat, die sulfatierten aliphatischen Alkohole

909846/1103

BAD ORIGINAL

wie Natriumlauryl- und hexadecylsulfat, Triäthan olaminlaurylsulfat und Natriumoleylsulfat, die sulfatierten Alkoholäther wie Lauryl-, Tridecyl- oder Tetradecylsulfate mit 2-4 Äthylenoxdeinheiten, sulfatierte und sulfonierte fette Öle, Fettsäuren oder Fettsäureester wie die Natriumsalze von sulfatiertem Ricinusöl und sulfatiertem Türkischrotöl, die sulfatierten Hydroxyamide wie sulfatiertes Hydroxyäthyllauramid, das Natriumsalz des Laurylsulfoacetats, das Natriumsalz des Dioctylsulfosuccinats und das Natriumsalz des Oleylmethyltaurids genannt werden.

Weitere geeignete anionaktive Tenside, welche für die Zwecke der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind die Olefinsulfonate, insbesondere solche mit 8-25 Kohlenstoffatomen.

Weiterhin eignen sich für die erfindungsgemäßen Produkte die Schwefelsäureester unvollständig mit höheren Fettsäuren verseifter mehrwertiger Alkohole wie beispielsweise Cocosmonoglyceridmonosulfat und Talgdiglyceridmonosulfat sowie die sulfonierten Hydroxyfettsäureester wie beispielsweise die Ester höherer Fettsäuren mit niedermolekularen Alkylolsulfonsäuren, z.B. Ölsäureester der Isäthionsäure.

Die nichtionogenen Tenside, welche ebenfalls für die erfindungsgemäßen Zwecke verwendet werden können, sind Verbindungen mit einer organischen hydrophoben Gruppe und einer hydrophilen Gruppe, welche aus einem Reaktionsprodukt einer löslichmachenden Gruppe wie einer Carboxylat-, Hydroxyl-, Amido- oder Aminogruppe mit Äthylenoxyd oder

909846/1103

Polyäthylenglykol besteht.

Als Beispiele für geeignete nichtionogene Tenside können die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit Äthylenoxyd, z.B. das Reaktionsprodukt von Isocetylphenol mit 6 bis 30 Äthylenoxydeinheiten, die Kondensationsprodukte von Alkylthiophenolen mit 10 bis 15 Äthylenoxydeinheiten, die Kondensationsprodukte höherer Fettalkohole wie Tridecylalkohol mit bis zu 50 Äthylenoxydeinheiten, Äthylenoxydaddukte von Monoestern sechswertiger Alkohole und innerer Äther derselben wie Sorbitanmonolaurat, Sorbinmonoleat und Mannitanmonopalmitat sowie die Kondensationsprodukte von Polypropylenglykol mit Äthylenoxyd genannt werden.

Kationaktive Tenside können ebenfalls verwendet werden. Diese Verbindungen weisen eine organische hydrophobe Gruppe und eine kationische löslichmachende Gruppe auf. Typische kationische löslichmachende Gruppen sind die Amingruppen und quaternären Gruppen.

Als

Als synthetische kationaktive Tenside eignen sich beispielsweise Diamine wie die Diamine der allgemeinen Formel $RNHC_2H_5NH_2$, worin R eine Alkylgruppe mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, z.B. N-Aminoäthylstearylamin und N-Aminoäthylmyristylamin, Amine mit Amidbindungen wie solche der allgemeinen Formel $R'CONHC_2H_5NH_2$, worin R' eine Alkylgruppe mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, z.B. N-Aminoäthylstearylamid und N-Aminoäthylmyristylamid, quaternäre Ammoniumverbindungen, in welchen an das Stickstoffatom eine Alkylgruppe mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und drei Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen gebunden sind und die Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen noch inerte Substituenten wie Phenylgruppen tragen können und in welchen noch ein Anion wie

909846/1103

BAD ORIGINAL

ein Halogen-, Acetat- oder Methosulfatanion zugegen ist. Typische quaternäre Ammoniumverbindungen dieser Art sind Äthyl-dimethyl-stearyl-ammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-stearyl-ammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-stearyl-ammoniumchlorid, Trimethyl-stearyl-ammoniumchlorid, Trimethyl-cetyl-ammoniumbromid, Dimethyl-Äthyl-lauryl-ammoniumchlorid, Dimethyl-propyl-myristyl-ammoniumchlorid sowie die entsprechenden Methosulfate und Acetate.

Die bevorzugten oberflächenaktiven Verbindungen für die erfindungsgemäßen Produkte sind die anionaktiven Tenside, insbesondere die Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze wie die Mono-, Di- und Triäthanolaminsalze, die Alkalisalze wie die Natrium- und Kaliumsalze und die Erdalkalisalze wie die Calcium- und Magnesiumsalze der Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfate mit höherer Alkylgruppe sowie der Fettsäuremonoglyceridsulfate höherer Fettsäuren. Welches Salz im einzelnen am besten geeignet ist, hängt von der Zusammensetzung des Fertigproduktes und den gewünschten Eigenschaften ab.

Als Builder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln alle für diesen Zweck bekannten wasserlöslichen anorganischen Salze oder auch wasserlösliche organische Sequestrieremittel wie Natriumtriloacetat oder Mischungen derselben verwendet werden.

Als wasserlösliche anorganische Buildersalze können geeignete Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallsalze oder Mischungen derselben verwendet werden. Es können auch Ammonium- oder Äthanolammoniumsalze in geeigneten Mengen zugesetzt werden, jedoch werden im allgemeinen die Natrium- und Kaliumsalze bevorzugt.

Als Beispiele können die wasserlöslichen Natrium- und Kaliumphosphate, -silikate, -carbonate, -bicarbonate, -borate, -sulfate und -chloride genannt werden. Besonders bevorzugt werden die alkalischen Buildersalze wie die Polyphosphate, Silikate und Borate.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln als wasserlösliche anorganische Buildersalze Mischungen von Natriumtripolyphosphat und Natrium- oder Kaliumbicarbonat zuzusetzen, beispielsweise eine Salzmischung mit einem Verhältnis von Bicarbonat zu Tripolyphosphat im Bereich von 1:1 bis 3:1.

Es können sowohl Natriumtripolyphosphat in der Form I als auch Natriumtripolyphosphat der Form II vorteilhaft in den erfindungsgemäßen Produkten eingesetzt werden. Das gebräuchliche technische Tripolyphosphat besteht hauptsächlich aus dem Tripolyphosphat der Form II und hat im allgemeinen einen Tripolyphosphatgehalt von etwa 87-95% mit geringen Beimengungen, z.B. etwa 4-13%, anderer Phosphate wie Pyrophosphat und Orthophosphat. Es kann auch Natriumtripolyphosphat in der Hydratform verwendet werden. Ebenso kann auch Trinatriumorthophosphat in den angegebenen Mengen zugesetzt werden.

Natrium- und Kaliumbicarbonat sind wirksame pH-Puffer. Sie können entweder direkt als wasserfreies Bicarbonat oder in der Form des Sesquicarbonats, welches ein Bicarbonat und Carbonat enthaltendes Hydrat ist, eingearbeitet werden.

Weitere Buildersalze, welche ebenfalls zugesetzt werden können, sind die wasserlöslichen Natrium- und Kaliumsilikate, -carbonate, -borate, -chloride und -sulfate.

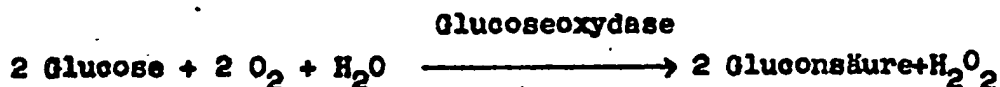
909846/1103

-7-

Die wasch- oder reinigungsaktiven Stoffe können in dem fertigen Wasch- oder Reinigungsmittel in Mengen von 5-94 Gew.% des Gesamtproduktes zugegen sein. Bei Verwendung einer Mischung von organischem Tensid und Buildersalz kann das Fertigprodukt 10-25 Gew. % Tensid und 45-74 Gew.% Builder enthalten.

Ein Merkmal der vorliegenden Erfindung ist der Zusatz von Glucose und dem Enzym Glucoseoxydase oder von Stärke, dem Enzym Amyloglucosidase, welches Stärke zu Glucose hydrolysiert, und dem Enzym Glucoseoxydase, um während des Waschvorganges Wasserstoffperoxyd zu entwickeln.

Die Reaktion zwischen Glucose und Glucoseoxydase kann durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



In dieser Gleichung kann die Glucose durch Stärke und Amyloglucosidase ersetzt werden. Glucoseoxydase hat einen Wirkungsgrad von 1300 bis 1500 Einheiten je Gramm, gemessen nach dem im Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1953, Seite 1727 beschriebenen Verfahren. Glucoseoxydase ist im allgemeinen kein reines Enzym, sondern liegt im Gemisch mit Katalase vor, einem Enzym, welches Wasserstoffperoxyd nach der folgenden Gleichung sofort zu Wasser und Sauerstoff zersetzt:



Um nun Glucose und Glucoseoxydase oder Stärke, Amyloglucosidase und Glucoseoxydase zur Entwicklung des bleichend wirkenden Wasserstoffperoxyds verwenden zu

909846/1103

können, muß auch die Zersetzung desselben durch Katalase verhindert werden.

Es wurde nun gefunden, daß ein Zusatz von Hydroxylamin in Form der freien Base oder als Hydroxylaminsalz wie Hydroxylaminsulfat, Hydroxylamirätrat, Hydroxylaminfluorsilikat oder Hydroxylaminhalogenid, z.B. Hydroxylaminchlorid oder -bromid, die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Katalase wirksam verhindert und auch mit den übrigen Bestandteilen der Wasch- und Reinigungsmittel verträglich ist. Wenn also Hydroxylamin oder eine Hydroxylaminverbindung zugegen ist, können Glucose und Glucoseoxydase in der Waschlösung Wasserstoffperoxyd bilden, welches während des Waschprozesses nicht zersetzt wird und eine hohe Bleichwirkung ausübt. Vorzugsweise wird Hydroxylaminsulfat verwendet.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können 5-30 Gew.%, vorzugsweise 15-30 Gew.% Glucose oder Stärke, bei Verwendung von Stärke 0,5 - 10 Gew.%, vorzugsweise 2,5 - 5 Gew.% Amyloglucosidase, 0,5 - 10 Gew.%, vorzugsweise 2,5 - 5% Glucoseoxydase und 0,5 - 5 Gew.%, vorzugsweise 1-3 Gew.% Hydroxylamin oder Hydroxylaminsalz enthalten.

Es ist vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel in wässriger Verdünnung wie sie beim praktischen Gebrauch vorliegt, d.h. bei Konzentration von etwa 0,2 - 1 Gew.% Wasch- oder Reinigungsmittel, eine schwach saure bis schwach basische Lösung ergeben, d.h. einen pH-Wert im Bereich von 5- 7,5 haben. Bei stärker basischen pH-Werten als 7,5 nimmt die Aktivität des Enzyms ab.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können auch noch weitere Zusatzstoffe wie Carboxymethylcellulose oder Polyvinylpyrrolidon enthalten, welche in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% des Fertigproduktes zugesetzt werden können. Außerdem können die erfindungsgemäßen Produkte noch geringere Mengen optische Aufheller, Riechstoffe und Konservierungsmittel enthalten. Ebenso können auch Aktivatoren wie N-Benzoylsuccinimid zugegen sein.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können Glucose, Glucoseoxydase und Hydroxylaminsalz oder Stärke, Amyloglucosidase, Glucoseoxydase und Hydroxylamin zu den wasch- oder reinigungsaktiven Stoffen gegeben werden. Im allgemeinen wird zunächst die wasch- oder reinigungsaktive Komponente durch Sprühtrocknen hergestellt. Bei Verwendung von Hydroxylamin in Form der freien Base wird diese vorzugsweise vor dem Sprühtrocknen dieser Komponente zugesetzt.

Die Produkte können jedoch durch einfaches trockenes Vermischen hergestellt werden.

Zum praktischen Gebrauch können die erfindungsgemäßen Waschmittel in einer Waschmaschine wie einer Trommel- oder Bottichwaschmaschine in Mengen von 2- 10g, vorzugsweise 5 g je Liter in Wasser gelöst werden, so daß eine schwach saure bis schwach basische Waschlösung im pH-Bereich von 5 bis 7,5 erhalten wird. Durch die Arbeit der Waschmaschine wird ein ausreichender Kontakt mit Luft und Wasser erzielt, um während des Waschprozesses Wasserstoffperoxyd aus Glucose und Glucoseoxydase oder Stärke, Amyloglucosidase und Glucoseoxydase zu entwickeln.

Die Wasserstoffperoxydentwicklung der erfindungsgemäßen

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können auch noch weitere Zusatzstoffe wie Carboxymethylcellulose oder Polyvinylpyrrolidon enthalten, welche in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% des Fertigproduktes zugesetzt werden können. Außerdem können die erfindungsgemäßen Produkte noch geringere Mengen optische Aufheller, Riechstoffe und Konservierungsmittel enthalten. Ebenso können auch Aktivatoren wie N-Benzoylsuccinimid zugegen sein.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können Glucose, Glucoseoxydase und Hydroxylaminsalz oder Stärke, Amyloglucosidase, Glucoseoxydase und Hydroxylamin zu den wasch- oder reinigungsaktiven Stoffen gegeben werden. Im allgemeinen wird zunächst die wasch- oder reinigungsaktive Komponente durch Sprühtrocknen hergestellt. Bei Verwendung von Hydroxylamin in Form der freien Base wird diese vorzugsweise vor dem Sprühtrocknen dieser Komponente zugesetzt.

Die Produkte können jedoch durch einfaches trockenes Vermischen hergestellt werden.

Zum praktischen Gebrauch können die erfindungsgemäßen Waschmittel in einer Waschmaschine wie einer Trommel- oder Bottichwaschmaschine in Mengen von 2- 10g, vorzugsweise 5 g je Liter in Wasser gelöst werden, so daß eine schwach saure bis schwach basische Waschlösung im pH-Bereich von 5 bis 7,5 erhalten wird. Durch die Arbeit der Waschmaschine wird ein ausreichender Kontakt mit Luft und Wasser erzielt, um während des Waschprozesses Wasserstoffperoxyd aus Glucose und Glucoseoxydase oder Stärke, Amyloglucosidase und Glucoseoxydase zu entwickeln.

Die Wasserstoffperoxydentwicklung der erfindungsgemäßen

Produkte wird im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 55°C nicht nachteilig beeinflusst. Während des Waschprozesses kann die Temperatur erhöht werden, um die Bleichwirkung zu steigern.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Soweit nicht anders vermerkt, beziehen sich alle Mengenangaben auf das Gewicht.

Beispiel 1

Es wurde eine Mischung aus den folgenden Komponenten hergestellt:

Glucoseoxydase	10%
Glucose	20%
Hydroxylaminsulfat	1,5%
$\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Mischung	Differenz zu 100%

Die theoretisch mit dieser Mischung erzielbare Höchstmenge an H_2O_2 beträgt $3,55 \times 10^{-3}$ Mol je Liter (M/l) bei 25°C. Es wurden 120 g der Mischung in 24 Litern Wasser gelöst, wobei ein pH-Wert von 5,8 erhalten wurde. Die Lösung wurde in Gegenwart von Luft gerührt und in verschiedenen Zeitabständen die Wasserstoffperoxydkonzentration bestimmt.

-11-

Die Ergebnisse waren wie folgt:

<u>Zeit in Minuten</u>	<u>H₂O₂ -Konzentration</u>
10	1 x 10 ⁻³ N/1
20	1,7 x 10 ⁻³ N/1
30	2,3 x 10 ⁻³ N/1
40	2,8 x 10 ⁻³ N/1
60	3,5 x 10 ⁻³ N/1

Es werden nahezu 100% der theoretischen Menge wirksames Wasserstoffperoxyd gebildet, und die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wird durch das Hydroxylaminsalz verhindert.

Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Glucose durch 20% Stärke und 10% Amyloglucosidase ersetzt und die Menge der Phosphatzusatz entsprechend verringert wurde.

Beispiel 2

Es wurde der Einfluß des pH-Wertes auf die Wasserstoffperoxydentwicklung aus der Glucose und Glucoseoxydase enthaltenden Mischung nach Beispiel 1 in wässriger Lösung in Gegenwart von Luft unter Rühren bei 25° C geprüft.

Die nach 60 Minuten bei verschiedenen pH-Werten entwickelte Menge Wasserstoffperoxyd geht aus der folgenden Übersicht hervor:

909846/1103

BAD ORIGINAL

-12-

<u>pH-Wert</u>	<u>% Wasserstoffperoxyd, bezogen auf die theoretische Menge</u>
5	--
5,8	99
7	72
7,5	--
8	32
9	22

Bei schwach sauren bis schwach basischen pH-Werten, d.h. zwischen pH 5 und pH 7,5, fand also eine gute Wasserstoffperoxydentwicklung ohne wesentliche Zersetzung in Wasser und Sauerstoff statt.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit entsprechenden Mischungen mit Stärke und Amyloglucosidase erhalten.

Beispiel 3

Es wurden Waschmittel der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

	<u>Teile</u>	
	<u>Produkt A</u>	<u>Produkt B</u>
Natriumseife	10	10
C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholkondensationsprodukt mit 23 Mol Äthylenoxyd	7	7
Tetranatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure	0,2	0,2
Natriumtripolyphosphat	35,0	35,0
Natriumsulfat	q.s. zu 100	q.s. zu 100
Glucose	-	20

909846/1103

BAD ORIGINAL

-12-

<u>pH-Wert</u>	<u>% Wasserstoffperoxyd, bezogen auf die theoretische Menge</u>
5	--
5,8	99
7	72
7,5	--
8	32
9	22

Bei schwach sauren bis schwach basischen pH-Werten, d.h. zwischen pH 5 und pH 7,5, fand also eine gute Wasserstoffperoxydentwicklung ohne wesentliche Zersetzung in Wasser und Sauerstoff statt.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit entsprechenden Mischungen mit Stärke und Amyloglucosidase erhalten.

Beispiel 3

Es wurden Waschmittel der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

	<u>Teile</u>	
	<u>Produkt A</u>	<u>Produkt B</u>
Natriumseife	10	10
C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholkondensationsprodukt mit 23 Mol Äthylenoxyd	7	7
Tetranatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure	0,2	0,2
Natriumtripolyphosphat	35,0	35,0
Natriumsulfat	q.s. zu 100	q.s. zu 100
Glucose	-	20

909846/1103

BAD ORIGINAL

-13-

Teile

	<u>Produkt A</u>	<u>Produkt B</u>
Glucoseoxydase	-	10
Hydroxylaminsulfat	-	2

In dem nachstehend beschriebenen Text wurden bei Produkt A $3,2 \times 10^{-3}$ Mol Wasserstoffperoxyd je Liter Lösung zugesetzt. Weiterhin wurde jedem Produkt eine geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt, um nach dem Verdünnen mit Wasser einen pH-Wert von 7 zu erhalten.

Produkt B wurde in einer Bottichwaschmaschine in einer Konzentration von 5 g/l in kaltem Wasser (20° C) gelöst. In die Lösung wurden mit Immedialschwarz angefärbte Testkläppchen gegeben. Die kalte Lösung mit dem Produkt B wurde 50 Minuten lang stehen gelassen, während welcher Zeit sich $3,2 \times 10^{-3}$ Mol Wasserstoffperoxyd je Liter bildeten, was der Wasserstoffperoxydmenge in Produkt A entsprach. Anschließend wurde die Lösung zum Sieden erhitzt. Produkt A wurde sofort nach Zusatz des Wasserstoffperoxyds verwendet. Es wurde in der gleichen Konzentration wie Produkt B in Wasser gelöst und die Lösung dann in einer Bottichwaschmaschine zum Sieden erhitzt.

In diese Lösung wurden ebenfalls mit Immedialschwarz angefärbte Testkläppchen gegeben.

Nach dem Waschen wurde die Bleichwirkung von Produkt B, bei welchem das Wasserstoffperoxyd aus Glucose und Glucoseoxydase in Gegenwart des Hydroxylaminsalzes entwickelt wurde, mit der Bleichwirkung von Produkt A,

909846/1103

BAD ORIGINAL

-14-

welches frisch zugesetztes Wasserstoffperoxyd enthielt, anhand der gewaschenen Lappchen verglichen. Die Bleichwirkung wurde als Zunahme des Weißgehaltes der Testlappchen (Δ) bestimmt.

Nach zwei Testen mit Produkt B wurden für Δ Werte von 7 und 7 gefunden. Nach zwei Testen mit Produkt A wurden für Δ Werte von 7,65 und 7,85 gefunden.

Das Produkt, bei welchem Wasserstoffperoxyd aus Glucose und Glucoseoxydase entwickelt wurde und die Zersetzung des Peroxyds durch das Hydroxylaminsalz verhindert wurde, hatte also praktisch die gleiche Bleichwirkung wie ein Produkt, dem kurz vor Gebrauch Wasserstoffperoxyd zugesetzt worden war.

Ähnlich gute Bleichwirkungen werden erzielt, wenn man in Produkt B das Hydroxylaminsulfat durch die freie Hydroxylaminbase, Hydroxylaminchlorid, Hydroxylaminnitrat oder Hydroxylaminfluorsilikat und/oder die Glucose durch 20% Stärke und 10% Amyloglucosidase (unter entsprechender Verminderung des Natriumsulfatgehaltes) ersetzt.

Ebenso werden genau so gute Bleichwirkungen erzielt, wenn man in Produkt B das Kondensationsprodukt aus C_{16} - C_{18} -Fettalkohol und 23 Mol Äthylenoxyd durch ein Kondensationsprodukt aus C_{16} - C_{18} -Fettalkohol und 50 Mol Äthylenoxyd ersetzt oder das nichtionogene Tensid überhaupt herausläßt.

909846/1103

BAD ORIGINAL

-15-

Beispiel 4

Es wurde ein Waschmittel der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

	Teile
Natriumtalgseife	6
Natriumdodecylbenzolsulfonat	3
C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholkondensations- produkt mit 50 Mol Äthylenoxyd	6
Natriumcarboxymethylcellulose	0,8
Tetranatriumsalz der Äthylen- diamintetraessigsäure	0,14
Natriumtripolyphosphat	35,0
Aufheller und Parfum	0,413
Glucose	20
Glucoseoxydase	5
Hydroxylaminsulfat	1,6
Natriumsulfat und Verun- reinigungen	q.s. zu 100

Dieses Produkt wurde in einer Verdünnung von 5 g/l in wässriger Lösung, welche mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt war, bei 40°C stehen gelassen. In verschiedenen Zeitabständen wurde das entwickelte Wasserstoffperoxyd in Mol je Milliliter bestimmt.

Die Ergebnisse waren wie folgt:

909846/1103

BAD ORIGINAL

-16-

nach 23 Minuten :	0,31	$\times 10^{-6}$	N/ml
nach 31 Minuten :	0,48	$\times 10^{-6}$	N/ml
nach 38 Minuten :	0,73	$\times 10^{-6}$	N/ml
nach 45 Minuten :	0,94	$\times 10^{-6}$	N/ml
nach 56 Minuten :	1,16	$\times 10^{-6}$	N/ml

Diese gute Wasserstoffperoxydentwicklung wird durch die Anwesenheit von Hydroxylamin gegen die zersetzende Wirkung der Katalase stabilisiert.

909846/1103

BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wasch- oder reinigungsaktive Komponente wie eine organische oberflächenaktive Substanz, einen Builder oder eine Mischung derselben, eine Wasserstoffperoxyd abgebende Komponente, welche, bezogen auf das Gesamtprodukt (a) aus 5-30 Gew.-% Glucose und 0,5-10 Gew.-% Glucoseoxydase oder (b) aus 5-30 Gew.-% Stärke, 0,5 - 10 Gew.-% Amyloglucosidase und 0,5 - 10 Gew.-% Glucoseoxydase besteht, und, bezogen auf das Gesamtprodukt, 0,5 - 5 Gew.-% Hydroxylamin oder Hydroxylaminverbindungen enthalten und in wässriger Lösung in einer Konzentration von 0,2-1 Gew.-% einen pH-Wert von 5- 7,5 aufweisen.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Hydroxylaminsalz enthält.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 15-30 Gew.-% Glucose, etwa 2,5 - 5 Gew.-% Glucoseoxydase und etwa 1- 3 Gew.-% Hydroxylamin oder Hydroxylaminsalz enthält.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 15-30 Gew.-% Stärke, 2,5 - 5 Gew.-% Amyloglucosidase, 2,5 - 5 Gew.-%

-18-

Glucoseoxydase und 1-3 Gew. % Hydroxylamin oder Hydroxylaminsalz enthält.

5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es Hydroxylaminfluorsilikat oder ein Hydroxylaminhalogenid enthält.
6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine organische synthetische anionaktive oberflächenaktive Verbindung enthält.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine anorganische Phosphat als Buildersalz enthält.

909846/1103

BAD ORIGINAL